

⑨日本国特許庁(JP)

⑪特許出願公告

⑫特許公報(B2)

昭55-27099

⑬Int.Cl.³
C 08 L 5/00

識別記号

庁内整理番号
7195-4J

⑭公告 昭和55年(1980)7月18日

発明の数 1

(全8頁)

1

⑮ブルーランを使用する成型物の製造法

審判 昭53-4454

⑯特願 昭50-70208

⑰出願 昭47(1972)1月25日
(手続補正書提出の日)

公開 昭51-10859

⑱昭51(1976)1月28日

⑲発明者 土屋裕美

岡山市小山90番2号

⑳発明者 塩坂誠

岡山市洲崎305番地

㉑出願人 株式会社林原生物化学研究所
岡山市下石井1丁目2番3号

㉒特許請求の範囲

1 ブルランもしくはブルーランを含有する粉末を加圧成型するか、又はブルーランもしくはブルーランを含有する水溶液を乾燥成型することにより、水溶性が良好であり、経時変化、温度変化の少ない成型物を得ることを特徴としたブルーランを使用する成型物の製造法。

発明の詳細な説明

本発明はマルトトリオースを単位とする反復重合体であるブルーラン又は本ブルーランを主原料として、これに相溶性を有している親水性高分子物即ちアミロース、ポリビニルアルコール、ゼラチン等の1種又は2種以上の適当量を加えた水溶液を作り、これに要すれば可塑剤としてポリアルコール類の混合物を添加して、これを薄い層にして乾燥又は混合粉末を圧搾し、水溶性良好であり、経時変化温度変化が少く且つ透明度、光沢の良好なフィルム、被覆膜、チューブ、カプセル、シート成型物等を製造する方法である。

従来水溶性フィルム、又は可食性フィルムとしては、澱粉から分離した天然の高分子アミロース

2

又はコーンの変異種として特に開発されたアミロース高含量の澱粉、即ちハイアミローススターチから製造されるアミロースフィルムが最も古くから研究され、多くの特許が出願されている。その他ポリビニルアルコールフィルム、又は澱粉そのままで用いたオブラート等が知られているに過ぎない。オブラートは日本で開発生産されているが、その強度は非常に弱く透明度も良好でなく一般の用途に適しない故その生産量は極く僅かである。これに対しアミロメイズを原料としたアミロースフィルムは米国に於て古くから研究され一応セロファンに比較出来る程度の強度のフィルムが得られているが、アミロースの老化により経時変化が大であつて4~5週間で非常に脆いフィルムに変質するし、又透明度も必ずしも良好でなく半透明な試作品が出されているに過ぎない。

次に水溶性に就いては80~90℃の熱水に接触しても吸水膨潤を起して変形はするが、白濁した残渣が長く残留して完全には溶解し難く、その上外気湿度により甚だしく影響されて高湿度では粘着性を生じ又、乾燥状態では非常に脆弱な性質を示す伸び悩みの状態にある。

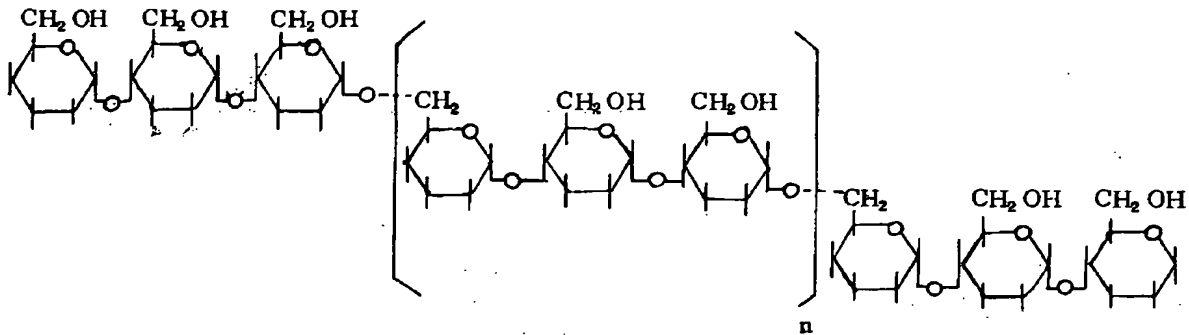
本発明者は前記した様にアミロースフィルムは多くの欠点を有しているが、その水溶性、可食性、耐油性、酸素透過に対する大なる抵抗性等すぐれた特徴を有することに着目して、アミロースフィルムのこれらの欠点を除去した様なフィルムの製造を検討した。

アミロースフィルムの大きな欠点である経時変化は、アミロースの線状分子構造に基く結晶性原因するものと考え、分子構造のやゝ異つた類似グルカンであるブルーランの使用を検討した。ブルーランはグルコースの3量体であるマルトトリオースを単位として3量体とは異つた結合である α -1,6結合により反復結合した高分子線状重合体であつて次の様な分子構造を有している。

3

4

ブ ル ラ ン



このプルランは水に可溶性粘質物として知られているのみで、その用途に就いての研究は全くない。

本発明者等はプルランの用途に就いて検討した結果、プルランの水溶液は可塑剤の添加又は無添加の何れの場合にも良好なフィルムを形成し得ることを見出した。更に他の親水性高分子のアミロース、ゼラチン、又は水溶性ポリビニルアルコール等との混合物に就いても検討して何れも良好な製膜性のあることを発見した。

得られたフィルムは弾力が強く、特に透明度が非常に良く光沢も優れている。物理強度もセロファンに勝る傾向にあることを知った。その上水溶性はアミロースフィルムよりも良好であつて冷水中で速かに透明な微粒になつて分散した後溶解する。アミロースフィルムが水中で白濁膨潤して容易に完全に溶解しないのに比し非常な改良である。又アミロースフィルムの様に貯蔵中特に低温貯蔵中に老化脆化したり、高湿度の空气中で粘着性を示すこともない。更に -10°C の低温に於ても脆弱化することがなく安定した物性を示す。又酵素に対する性状に就いては、アミロースに比較してアミラーゼに対する分解速度は遅く使用目的によつてはその効果が期待される。

以上の様にプルランのフィルムは、アミロースフィルムと同様に可食性、耐油性であり、酸素の透過性が全くなく勝れた性質を保持すると共に、水溶性が非常に良好であり、物理強度の経時変化がなく、高温から氷点下に至るまで広い温度範囲に於て物性の変化は少ない。透明度光沢の勝れた点でアミロースフィルムの欠点を完全に改善し良好な性質を示すことを見出した。

原料であるプルランは、アミロースとはその分子構造が異つた線状化合物である。従つて化学的に又は酵素を用いて合成する等何れの方法によつても得られるが、現在は不完全菌であるブルラリヤ属の菌株を培養することにより菌体外粘質物として分離採取することが出来る (H. Bender, J. Lehmann et al., Biochim., Biophys. Acta 36, 309 (1959)、上田誠之助 工業化学雑誌第67巻757~760 (1964)。即ち菌株としてはブルラリアプルランスを用い10%のシュクロース、0.5%の K_2HPO_4 、0.1%の NaCl 、0.02%の $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、0.06%の $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、0.04%の酵母エキスを含有培地に接種し 24°C で5日間振盪培養を行うか又はグルコースを炭素源とした培養による菌体外粘質物として得られ、培養液から遠心分離により菌体を除去し、メタノールで50%液として沈澱する。水溶解メタノール沈澱を繰返して白色のプルランを分離し、メタノールで洗浄し乾燥すれば乾燥プルランが対糖60~70%収率で得られる。

か様に得られたプルランは未乾燥のまま又は乾燥品として用いられるが、乾燥前湿潤状態の方が水に対する分散が容易である。

しかしプルランはその生産される菌株の種類により、その重合度、分子構造にも多少の差異がある。従つてその水分散液の粘性も非常に異なりアミロース液よりも粘度の大きい通常分子量250,000位とされている高粘性高分子物である。従つてアミラーゼに対する作用にも菌株により差があり、糖化型アミラーゼアルファアミラーゼは多少分解するがアミロースより分解され難い。その

フィルムに就いてもプルランのフィルムはアミロースフィルムより酵素分解に対し抵抗を示す。

フィルムの製造に当つては前述の性質を考慮して高粘度高分子量のプルランを用い適當の濃度の水溶液として用いる。その濃度は通常3~10%位が適當と考えられプルランの種類により変更する必要がある。溶解温度は未乾燥の原料であれば100℃以下で分散することができる。乾燥プルランは120℃以上に加熱しないと分散しない場合がある。分散液は5%濃度に於ても粘度が非常に大になる故過度の高濃度は避ける必要がある。

必要により界面活性剤の微量の添加により、表面張力を落して製膜を容易にすることも出来る。*

* 分散したプルラン液は金属板上に展げて乾燥する。液温は一度溶解したものは室温にまで下げ得るが50~70℃で板上に延展して熱風で乾燥すれば透明なフィルム状になる。乾燥温度には特に制限はなく40~50℃に於ても老化白濁することはない。水分散液の粘度が大である故溶存ガスの除去に注意する必要がある。フィルムの厚さは自由であつて0.01~0.2m/m等自由に變化することが出来る。

今無色の標準的プルランの5%溶液より製したフィルムに就いての性質を見れば次の表の通りである。

透明度 (太陽光の 透過率)		プルラン製フイ ルム 厚さ0.1 mm	ハイアミロース フィルム 厚さ0.1 mm	ハイアミロースの インアミラーゼ 処理物のフィルム 厚さ0.1 mm	
		9 5 %	7 5 %	9 0 %	
光 沢		非常に良好	中	稍 良	
引張 強度 Kg / mm ²		7 ~ 8	5 ~ 6	5 ~ 6	
延 伸 率 %		8 ~ 2 0	2 0	1 3	
シヨツパードブル フォード% (耐折力)		8 0 0 ~ 9 0 0	6 0 0 ~ 6 5 0	6 0 0 ~ 7 0 0	
経時変 化一ヶ 月後	引張強度 Kg / mm ²		7 ~ 8	7 ~ 8	6 ~ 7
	延 伸 率		8 ~ 1 1	1 0	7
	耐折力	3 0 ℃	7 0 0 ~ 7 5 0	1 0 0 ~ 2 0 0	4 0 0 ~ 5 0 0
		- 1 0 ℃	5 5 0 ~ 6 0 0	1 0 ~ 1 5	1 5 0 ~ 2 0 0

以上の結果が示す通り、光線の透過率は最高であつて光沢も良好である故他のアミロースフィルムに比較して格段の相違が見られる。物理的強度に於ては前記の通り他の水溶性フィルムに比し勝れており、特に経時変化が全く見られない点であつて、アミロース系のフィルムは老化による弾性の増加、引張強度の増大、延伸率の減少と共に甚しい脆さの増大等甚しく安定した物性を示さないのに比較してプルランは分子構造に由来する老化又は結晶化の困難のため、経時的に弾性の増大、脆性の増加等見られず低温に於ても耐折力は大きであつて柔軟なフィルム状を保有し全く安定した性状を示した。

次に水又は温水に対する溶解性は、アミロースフィルムが老化と共に膨潤溶解が不完全となり、且つ膨潤時白濁した塊状を呈するのに対し、プルランのフィルムは透明な小粒となり分散する故、溶解も早く良い結果を示す。特にシュクロース等の共存する糖の影響はプルランの膨潤分散を助ける傾向が見られ、食品包装に利用した場合都合である。水温は冷時に於ても溶解速度は速く温水を用いれば速度は一層増大され実用には適当な速さである。

又最後に重要な性質である酸素に対する通気性は、アミロースフィルムと同様に全く通気性が認められない。又耐油性を有することは言うまでも

あるが可塑剤の調節により柔軟性、熱溶解性を増加しソフトカプセルの製造に適するものが得られゼラチン・プルランの混合物は弾性強く可塑剤を5%以下に減少した物は硬質カプセルとして勝れた性質を示し、変形なく表面滑かにして酸化防止、且つ水溶性であり医薬用に適している。

プルランは単独でも含水率約25%以下のものは110~120℃に加熱、100~150Kg/cm²に加圧することにより透明強靱な成型物、繊維が得られ、澱粉、アミロース、ポリビニルアルコール等を混合する場合でも可塑剤を5%以下に減少し、水分を10~20%含有させた混合粉末は、同様に加熱、加圧することにより強靱な成型物を製造することができ、容器として使用又は特殊用途の糸、織物にも利用できる。更にグリオキサール、フォルマリンによる表面処理又は適当なコーティングにより耐水性与えられ、一般の容器に使用できる。廃棄後は速かに水により崩壊分散し、微生物により発酵消去することができるので公害防止に役立つものである。

上記の様に繊維又は成型物としたものは製品の染色が容易であり、又内部への着色も簡単である。更に帯電性もない故、プルラン自身を染色性賦与又は非帯電性賦与のために、他の繊維成型物の表面処理剤としても効果的に使用することができる。

実施例 1

原料プルランの製造

(イ) 炭素源としてシュクロース10%, K₂HPO₄ 0.5%, NaCl 0.1%, MgSO₄·7H₂O 0.02%, (NH₄)₂SO₄ 0.06%, 酵母エキス0.04%を含む培地を作り、10ポンド20分間滅菌し、冷後同様組成の1.5%寒天培地に1週間24℃に前培養したブルラリア・ブルランスA HU 9553の1白金耳を接種し、1週間27℃で振盪培養した。遠心分離により菌体を除去し、メタノールを加えて最終50%にして生成したプルランの沈澱を集め、メタノールで洗浄した。色素の生成なく美白色沈澱であり収率シュクロース当り68%であつた。含水量を測定し乾物量でフィルム試験に用いた。平均分子量は25万、旋光度〔α〕_D²⁰ = 19.5°であつた。ブルラナーゼによりマルトリオースを生成する。

本品を以下の実施例においてプルラン(イ)とす

る。

(ロ) グルコース3%、尿素0.12%、酵母エキス0.1%、K₂HPO₄ 0.5%、MgSO₄·7H₂O 0.08%の培地を用いてブルラリア・ブルランスIFO 6353を接種して27℃で振盪培養した。1週間後生成した粘質物を(イ)同様に菌体除去後、メタノール沈澱により精製して白色プルランを60%収率で得た。分子量は6万、旋光度は〔α〕_D²⁰ = 17.1°であつた。ブルラナーゼにより分解されてマルトリオースを生成することを確認した。本品を以下の実施例においてプルラン(ロ)とする。

フィルムの製造

前記したプルラン(イ)を5%濃度になる様に熱水に加えて90℃で攪拌して完全に分散させ、50℃に冷却して真空で脱気した。本液を金属板上に均一に延展して、70℃の熱風で乾燥した。

得られたフィルムは厚さ0.1mmで無色透明であり光沢が非常に良くセロファンよりも良好である。弾性は強く腰のあるフィルムである。切片を冷水に入れば直ちに膨潤し透明な小塊として分散し10数秒で溶解する。表面は滑かで滑りよく粘着性がない。フィルム引張強度等は後表の通りである。2ヶ月の保存試験の結果も強度、弾性、透光性に何等の変化が見られなかつた故市販アミロースフィルムを凌ぐ用途が生れた。

実施例 2

プルラン(ロ)を6%懸濁液となし、70℃に20分加熱して充分分散溶解しマルチトール(マルチトール含量90%)を2%(対プルラン)添加攪拌し、充分脱気して60度で金属板上に延展して80℃の熱風で乾燥した。本フィルムは柔軟であり耐折強度は特に強く、引張強度は10%位の低下が見られた。5%の可塑剤の添加は腰の強さを減少し、延伸率は非常に増大して強度は低下し、このものは軟質カプセル、コーティング剤等に適用する。

マルチトールに替えグリセリン、ソルビトールの添加は殆んどマルチトールに近い効果があつたが表面の滑らかさは多少劣る。

実施例 3

プルラン(イ)の7%水懸濁液を100℃に10分加熱攪拌して充分に分散し、一方ゼラチンを7%水懸濁液として80℃に加熱攪拌して分散させ、

11

ブルラン液3部にゼラチン液1部を混合してマルチトール、ソルビトール1:1の混合物を全固形分に対し2%添加混合し脱気後70℃で金属板上に展げて80℃の熱風で乾燥した。本品は腰もあり光沢良く透明度はブルラン単独製品に比し透明度、酸素透過性は稍落ちる。水溶性も良好で温水に良く溶解する。

実施例 4

ブルラン(イ)の5%水溶液を製し一方アミロメイズスターチ(アミロース70%)をイソアミラーゼ分解したアミロースを5%液として130℃10分間加熱にて充分分散し、両者を温時4:1の割合で混合してマルチトールを全固形分に対し1%を加えて脱気し、金属板を用いて乾燥してフィルム化した。急速に乾燥したものは光沢、透明度は良好であり、腰も一般フィルムとして適当であつた。

実施例 5

ブルラン(ロ)を8%水溶液にして、澱粉液化物のイソアミラーゼ又はブルナーゼによる水解物より沈澱を除去した残りの低分子アミロース(重合度50以下のアミロースを50%以上含有する)をブルランに対して10%添加して加熱分散させ、脱気した清澄液を金属板上に塗布して熱風で乾燥し透明なフィルムが得られた。光沢は良好であり特に水溶性は良好である。

実施例 6

ブルラン(イ)を5%の熱溶液にし、これに澱粉液化物をイソアミラーゼで分解して40℃で沈澱分離される重合度50以上のアミロースを50%以上含有する高分子アミロースを15%混合して分

12

散するまで加熱攪拌する。これにマルチトール、ソルビトール1:1の混液を2%添加した後脱気して金属板上に塗布する。温風で乾燥したフィルムは腰もあり物理強度もすぐれていた。

実施例 7

ブルラン(イ)の4%溶液にポリビニルアルコール(粘度20cps、鹼化度88%)をブルランに対し30%添加して、100℃に加熱完全に分散して均一液となし、脱気後金属板上に塗布して熱風で乾燥した。得られたフィルムは透明度、光沢共に良く、物理強度もすぐれ腰が強い。又、本原液はコーティング剤として用いることもでき、水溶性の良好なフィルムが得られる。本フィルムでコーティングしたナッツ類は完全に酸化が防止され風味を保持することが出来た。

実施例 8

ブルラン(ロ)の5%溶液にポリビニルアルコール(粘度28cps、鹼化度89%)をブルランに対し10%添加して充分加熱溶解した後マルチトールを全固形分に対し1%添加した。脱気後前例通りフィルム化した。得られたフィルムは物理強度特に大で、透光性、光沢も良く酸素透過性は全く見られなかつた。

実施例 9

ブルラン(イ)の5%溶液にポリビニルアルコール(粘度11.8、鹼化度98%)をブルランに対し20%添加して均一液になる迄加熱溶解し、脱気後金属板に塗布した。温風で乾燥して透明であつて光沢の良いフィルムを得た。腰は強く引張強度も大であつて特に水溶性良好であつた。

13

14

実施例(1~10)による製品フィルムの性質

実施例	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
原料配合	プルラン (4) 100%	プルラン (4) 100%	プルラン3 (4) ゼラチン1	プルラン4 (4) アミロース1 L	プルラン10 (4) アミロース1 S	プルラン10 (4) アミロース1.5 M	プルラン10 (4) PVA3 (20)	プルラン10 (4) PVA1 (28)	プルラン10 (4) PVA2 (118)	プルラン10 (4) PVA5 (27)
可 塑 剤		マルチトール 2%	ソルビトール1 マルチトール1 2%	マルチトール 1%		ソルビトール1 マルチトール1 2%		マルチトール 1%		マルチトール 2%
厚 さ (mm)	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
透明度 (T%)	95	94	92	93	93	93	94	94	93	94
光 沢	最良	良	良	良	良	良	良	良	良	良
30℃の水に溶解 する時間(秒)	20	18	20~21	20~23	18	20~22	20~22	20	18~20	19~21
引張強度 kg/cm^2	7.1	6.5	7.5	6.8	6.5	6.5	6.6	6.5	6.0	6.1
延伸率%	10	21	13	15	11	20	16	14	13	15
耐 折 強 度	700	780	560	680	650	720	670	620	720	680
引張強度 係数 kg/cm^2	7.2	6.5	7.5	6.9	6.1	6.6	6.7	6.5	6.1	6.2
湿度 度/月	10	20	12	14	12	21	15	14	12	14
60% 保存	700	750	570	670	650	730	750	630	700	670

アミロース L : 高分子アミロース アミロース M : 高分子低分子アミロース混合物
 アミロース S : 低分子アミロース PVA : ポリビニルアルコール (内は粘度 cps)

15

実施例 10

プルラン(ロ)の5%懸濁液を80℃に熱して溶解し、水溶性ポリビニルアルコール(粘度27cps 鹼化度98%)をプルランの50%添加して80℃3分加熱して充分に溶解して脱気後製膜した。5
フィルムとして良好な結果が得られた。

尚、可塑剤は殆んど必要ないがマルチトールを全固形分に2%添加して柔軟なフィルムが得られた。

実施例 11

プルラン(含水率15%)粉末にゼラチン水分6%含有粉末を4:1の重量比に混合してマルチトール0.5%を添加120℃のプレスを用いて5分間加熱加圧し板状に成型した。得た板状物(厚さ3mm)は強い弾性と硬度を有し白色半透明で水の添加を伴わない処理には耐え特殊用途に利用される。

実施例 12

分子量、粘度の稍少なるプルラン試料(ロ)を10%液とし、ハイアミローススターチ(アミロース含量20
70%)を10%液で130℃に加熱糊化し50℃でシュードモナス アミロデラモサATCC 21262の生産するイソアミラーゼを加え、pH4で24時間分解した。反応液を冷却し得た沈殿アミロースを水に加えて加熱溶解し10%溶液とした。プルラン液と前述のアミロース液を3:1の比に混合して、ソルビトールを固形分当り2%

16

添加して均一液にした。本混合液はスプレーコーティング剤又は塗布コーティング剤として適し、熱風中に乾燥食品にスプレーしてコーティングすることができ、酸化防止に効果があつた。被コーティング物は光沢良く変形、破碎防止の効果も見られた。又カプセル製造にも適する。

実施例 13

ゼラチンを80℃の熱水に溶解して3%液となしこれにゼラチンと同量のアミロース(実施例7
10による製品)を懸濁し、更に湿潤プルラン(ロ)を加え、プルラン、ゼラチン、アミロースの無水物重量比を6:2:2に調整し、100℃で攪拌溶解して均一溶液として金属板に塗布して50℃の熱風で乾燥した。得られたフィルムは透明光沢性良く特に水溶性は良好であつた。弾性が強く腰の強いフィルムが得られた。

実施例 14

プルラン(イ)7%液を70℃に温め、ゼラチンの20%熱溶液を3:1の割合にし、固形分1:1の割合の混合物を得て、脱気した混合液にカプセル用径3mmの金属丸棒を浸漬し、直ちに引上げて40℃の温風で徐々に乾燥した。同様に前記混合液にマルチトールを固形分当り1%添加した液で同様カプセル型棒に塗布乾燥した。両者共カプセルとして弾性強く変型を起さず良好な硬質カプセルが得られたが、後者が特に靱性を増し最も勝れていた。

Excerpt Translation of Japanese Patent Kokoku No. 27,099/80

Translation of page 1 left column, lines 16 to 22

"Claims:

1. A process for producing a shaped product using pullulan, c h a r a c t e r i z e d in that it comprises a step of either shaping with pressure pullulan or a pullulan-containing powder, or shaping with drying pullulan or an aqueous pullulan-containing solution to obtain a shaped product with a satisfactory water-solubility and a lesser change as the time lapse and the temperature change."

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.